

Requested Patent: DE3908418A1

Title:

PROCESS FOR THE INTERNAL COATING OF PLASTIC TANKS, AND DEVICE FOR
THE COATING ;

Abstracted Patent: DE3908418 ;

Publication Date: 1990-09-20 ;

Inventor(s): GRUENWALD HEINRICH DR (DE) ;

Applicant(s): PLASMA ELECTRONIC GMBH (DE) ;

Application Number: DE19893908418 19890315 ;

Priority Number(s): DE19893908418 19890315 ;

IPC Classification:

B05D7/22; B29C35/08; B29C71/04; B60K15/073; C08J7/04; C08J7/18 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

A process and device for the internal coating of plastic tanks with layers which are impermeable to organic solvents, in which the inside of the tank is treated with a low-pressure plasma, and the plasma-forming gas atmosphere contains a gaseous or vapour-form organic component which can be polymerised under these conditions and a gaseous or vapour-form compound which releases a polarising group to the polymerising layer, it also being possible for these to be a single compound.



(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3908418 A1

(51) Int. Cl. 5:
C08J 7/18
C 08 J 7/04
B 05 D 7/22
B 29 C 71/04
B 29 C 35/08
B 60 K 15/073
// B29L 22:00

- (71) Anmelder:
Plasma Electronic GmbH, 7024 Filderstadt, DE
- (74) Vertreter:
Zellentin, R., Dipl.-Geologe Dr.rer.nat., 8000 München; Zellentin, W., Dipl.-Ing.; Grußdorf, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 6700 Ludwigshafen
- (72) Erfinder:
Grünwald, Heinrich, Dr., 7431 Gomaringen, DE
- (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:
- | | |
|-------|--------------|
| DE | 37 39 994 A1 |
| DE | 36 32 748 A1 |
| DE | 33 26 377 A1 |
| DE-OS | 19 00 234 |
| DE-OS | 14 94 236 |
| DD | 2 51 688 |

DD 1 51 073
EP 01 52 511 A1
DE-Z: MENGES, G.;
PLEIN, P.: Plasmapolymerisation -
maßgeschneiderte Beschichtungen für Kunststoff-
teile.(Oberflächentechnik) In: Kunststoffe 78, 1988,
10, S. 1015-1018;
- DE-Z: HARTMANN, Rolf: Plasmamodifizierung von
Kunststoffoberflächen. In: Technische
Rundschau 17/88, S. 20-23;
- DE-Z: Verfahrenstechnik 12/87, S. 36,38,41;
- JP 62 132940 A. In: Patents Abstracts of Japan,
C-459, November 25, 1987, Vol. 11, No. 361;

(54) Verfahren zum Innenbeschichten von Kunststoff-Behältern und Vorrichtung zum Beschichten

Verfahren und Vorrichtung zum Innenbeschichten von Kunststoffbehältern mit für organische Lösungsmittel un-durchlässigen Schichten, wobei die Innenseite des Behälters mit einem Niederdruckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bildende Gasatmosphäre eine unter diesen Bedingungen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organische Komponente und eine polarisierende Gruppe an die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder dampf-förmige Verbindung enthält, wobei diese auch aus einer ein-heitlichen Verbindung bestehen können.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten der Innenseite von Kunststoffbehältern sowie dazu geeignete Vorrichtungen.

Es besteht ein Bedürfnis Lager- und Vorratsbehälter für Flüssigkeiten und Feststoffe, die früher überwiegend aus Metall oder Glas gefertigt wurden durch Kunststoffbehälter zu ersetzen, da diese bei gleicher Festigkeit wesentlich leichter sind, preiswerter hergestellt werden können und weniger bruch- und korrosionsanfällig sind. Verschiedene Kunststoffgrundstoffe, wie Polyethylen, Polypropylen, PVC, Polyurethan, Polyester, Polycarbonat, die teilweise durch zusätzliche Mineralfasern, insbesondere Glasfasern, verstärkt werden, wurden daher in großem Umfang zu solchen Behältern verarbeitet.

Nachteilig ist jedoch, daß insbesondere niedermolekulare organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelbestandteile, u. a. auch stark riechende oder gesundheitsgefährdende Stoffe, wie Benzol, langsam durch die Wände üblicher Kunststoffbehälter hindurchdiffundieren und in die Umwelt austreten und andererseits ggf. vorhandene Weichmacher aus der Behälterwand herauslösen und diese dadurch versprühen, oder umgekehrt die Wand anquellen und dadurch weich und instabil machen.

Ein besonders schwieriges Problem sind insofern Kraftstofftanks für Automobile. Prinzipiell wären Kunststoffbehälter aufgrund ihres geringen Gewichts, der Bruchfestigkeit und der sehr variablen Formgestaltung, durch die sie besonders platzsparend im Auto untergebracht werden können, den bisher verwendeten Behältern aus Blech vorzuziehen.

Die niedermolekularen Alkane, aber auch aromatische Bestandteile des üblichen Benzins dringen jedoch, wenn auch langsam, durch die gebräuchlichen Kunststoffbehältermaterialien hindurch.

Man hat deshalb zur Verringerung des Durchtritts von Inhaltsstoffen aus Kunststoffbehältern Diffusions-sperrsichten aus besonders modifizierten Kunststoffen entweder auf die Innenseite des Behälters aufgebracht oder durch oberflächliche Modifikation der Kunststoffoberfläche erzeugt. Zur oberflächlichen Modifikation des Kunststoffs werden derzeit Sulfonierungsverfahren praktiziert, z. B. in der US-PS 36 13 957 oder Fluorierungsverfahren eingesetzt, wie sie z. B. aus der DE-AS 24 01 948 bekannt sind. Nachteilig ist bei diesen Verfahren, daß die Dicke der sulfonierte bzw. fluorisierte Schicht des Kunststoffs auf die Oberfläche begrenzt ist und die verwendeten Agentien in der Regel akut toxisch und umweltgefährdend sind.

Das Aufbringen von dickeren Schichten, meist Kunststoffüberzügen, auf die Behälterwand erfordert in aller Regel eine haftverbessernde Vorbehandlung. Hierzu würde z. B. Beflammen (DE-OS 34 35 992) oder Strahlbehandlung (DE-PS 30 09 412) vorgeschlagen. Diese Verfahren eignen sich jedoch in aller Regel nur zur Vorbehandlung der zugänglichen Behälteraußenseite, so daß eine Innenbeschichtung der Behälter nicht möglich ist.

Eine Innenbeschichtung von Hohlkörpern aus Kunststoffen läßt sich durch Mikrowellen-Plasmapolymerisation unter Vakuum herstellen (P. Plein, "Untersuchungen zur Plasma-Polymerisation-Anlagenkonzeption, Prozeßanalyse und Schichteigenschaften", Dissertation RWTH Aachen, 1988).

Bedingung ist jedoch, daß die Kunststoffe nicht

oder nur wenig "mikrowellenaktiv" sind (aus dem Mikrowellenfeld Energie aufnehmen). Diese Bedingung ist z. B. bei Polyethylen und Polypropylen erfüllt. Eine weitere Beschränkung des Verfahrens ergibt sich aus der Tatsache, daß es nur mit hohem Aufwand möglich ist, homogene Mikrowellenplasmen in einem großen Volumen zu erzeugen. D. h. es ist nicht ohne weiteres möglich, größere Behälter wie Kraftstofftanks für PKW in homogener Weise zu beschichten.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem Diffusionssperrsichten haftfest an der Innenseite von Kunststoffbehältern aber auch anderen nichtmetallischen Materialien aufgebracht werden können, die eine gute Sperrwirkung gegen die enthaltenden Lösungsmittel, z. B. Kraftstoff aufweisen.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebenen Merkmale gelöst.

Gemäß der Erfindung wird die Innenseite der zu beschichtenden Behälter einem Niederdruckplasma mit mindestens

- a) einer unter diesen Bedingungen polymerisierbaren gas- oder dampfförmigen Komponente und
- b) polarisierende Gruppen an die polymerisierende Schicht abgebende Verbindung

ausgesetzt, bis sich eine genügend dicke Schicht (10 nm – 2500 nm) gebildet hat.

Das Niedertemperaturplasma wird bei verminderter Druck (10 – 300 Pa, vorzugsweise 5 – 100 Pa) durch Anlegen einer Hochfrequenzspannung an das im zu beschichtenden Behälter unter reduziertem Druck befindliche Gas erzeugt. Die Hochfrequenz wird mit üblichen Generatoren im MHz-Bereich beispielsweise mit Frequenzen von 13,56, 27,12 oder 40,68 MHz ggf. aber auch im GHz-Bereich, wie z. B. 2,45 GHz erzeugt.

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und die Sperrwirkung der Beschichtung ist die Wahl der Ausgangssubstanzen:

Es wird davon ausgegangen, daß die Sperrwirkung der Beschichtung zum einen auf deren mechanischer Dicke gegenüber hinein- oder hindurchdiffundierenden Molekülen beruht. Hierzu wird eine hochvernetzte Beschichtung angestrebt. Zum anderen wird die Sperrwirkung dadurch erhöht, daß die Benetzbarkeit der Schicht durch den Inhalt möglichst gering ist. Dies wird in folgendem am Beispiel eines Kraftstoffbehälters für Verbrennungsmotoren, erläutert.

Die in Kraftstoff enthaltenen Komponenten sind hydrophob, so daß eine möglichst polare, hydrophile Beschichtung angestrebt wird.

Um genügend dicke Sperrsichten in wirtschaftlich rentabler Taktzeit herzustellen, ist es vorteilhaft, dem in zu beschichtenden Behälter erzeugten Plasma gas- oder dampfförmige organische Verbindungen zuzuführen, die im Plasma leicht polymerisierbare chemische Strukturen aufweisen wie: Olefine, Azetylene, Nitrile, Epoxide, Allene, niedrige Cycloalkane.

Bevorzugt werden hierbei Ausgangssubstanzen, die zwei oder mehrere dieser Strukturen in einem Molekül vereinen, z. B. Cyclopentadien oder Acrylnitril.

Es ist jedoch zu beachten, daß grundsätzlich auch Substanzen eingesetzt werden können, die unter konventionellen, chemischen Bedingungen nicht polymerisieren, wie z. B. Methan oder Benzol, da diese im Plasma in vermutlich radikalisch polymerisierende Bruchstücke umgewandelt werden.

Zur Erzielung der erwünschten Benetzungs-eigen-

schaften (Polarisierung der Schicht) sind dem Plasma organische Verbindungen mit stark polarisierten Gruppen zuzuführen, z. B.

$-\text{NO}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, OH , $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}-$

OR-Gruppen aufweisende Stoffe.

Der organische Rest muß dabei so gewählt werden, daß die Substanzen gasförmig oder leicht verdampfbar sind ($K_p = 150^\circ\text{C}$) und die Festigkeit der aufgebrachten Schicht durch den Einbau dieser Reste nicht negativ beeinflußt wird.

Weiterhin ist zu beachten, daß sich die Wirkung der polaren Gruppen in der Schicht nicht kompensieren darf. Aus diesem Grund sind z. B. perfluorierte Ausgangssubstanzen für die Herstellung polarer Beschichtungen ungeeignet, da perfluorierte Plasmapolymeren unpolär sind.

Anstelle der organischen Ausgangssubstanzen können auch niedermolekulare Substanzen eingesetzt werden, die unter Plasmabedingungen als polarisierende Gruppen in die im wesentlichen durch Substanzen nach a) gebildete Schichtmatrix eingebaut werden, wie:

CO_2 , SO_2 , H_2O , O_2 , HCl , HF , HBr , NH_3 , NO_2 .

Es ist insbesondere vorteilhaft, eine teilweise fluorierte, organische Ausgangssubstanz nach b) wie CHF_3 mit einer polymerisierenden Substanz nach a) wie Butadien zu mischen. Durch das Mischungsverhältnis kann die Polarität der erzeugten Schicht in einem weiten Bereich eingestellt werden.

Es ist erfahrungsgemäß auch möglich, Ausgangssubstanzen zu verwenden, die eine im Plasma leicht polymerisierbare und eine polare chemische Struktur in einem Molekül vereinen, z. B. Chloracrylnitril.

Da solche Ausgangssubstanzen mit zunehmender Komplexität immer schwieriger zu verdampfen sind, ist es jedoch vorteilhaft, Gemische von Ausgangssubstanzen aus mindestens je einer unter der a) und b) beschriebenen Gruppe einzusetzen.

Das Verfahren ist vorzugsweise für Behälter für unpolare organische Flüssigkeiten oder Lösungen anzuwenden, da die üblichen Kunststoffe eine genügende Sperrwirkung gegenüber polaren Flüssigkeiten wie Wasser besitzen. Ausnahmen sind polare Lösungsmittel wie Wasser, Alkohole oder Ether, in denen wenig polare, aber diffusionsfähige Stoffe gelöst sind, deren Durchtritt durch die Wand verhindert werden soll.

Eine zur Herstellung der erfahrungsgemäßen Schicht geeignete Vorrichtung ist in Fig. 1 skizziert und wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert:

Ein Kraftstoffbehälter aus Polyethylen 1 wird in einen Vakuumrezipienten 2 mit einem Volumen von ca. 300 l hineingebracht und eine von diesem elektrisch isolierte Sonde 3 in den Behälter hineingeführt.

Der Vakuumrezipient wird anschließend verschlossen und mit Hilfe einer Vakuumpumpe 4 auf einen Druck von ca. 1 Pa evakuiert. Daraufhin wird durch die hohle Sonde 3 (Details s. Fig. 2) hindurch ein Gasgemisch von 67% CHF_3 (1000 sccm) und 33% Butadien (C_4H_6) (500 sccm), eingestellt mit Hilfe zweier Durchflußregler 5, eingelassen und mit Hilfe eines Drosselventils 6 ein Druck von 50 Pa eingestellt. Zur Anzeige des Drucks wird ein Vakuum-Meßgerät 7 eingesetzt.

Nach Stabilisierung des Drucks wird an die Sonde 3 über einen 13,56 MHz-Generator 8 und ein Anpassungsnetzwerk 9 eine Hochfrequenzspannung mit 3 MW Leistung angelegt. Hierdurch wird ein Plasma im Vakuumrezipienten erzeugt und über eine Dauer von 25 min. aufrecht erhalten. Anschließend wird der Generator abgeschaltet, der Gaszufluß unterbrochen und er-

neut auf 1 Pa evakuiert.

Anschließend wird der Vakuumrezipient belüftet, die Sonde aus dem Kraftstoffbehälter entfernt und der Kraftstoffbehälter entnommen.

Auf der gesamten Innenfläche hat sich eine gleichmäßige, dichte Schicht einer Dicke von 100 bis 250 nm abgelagert, welche ESCA-Untersuchungen zufolge ein F/C-Verhältnis von ca. 0,5 aufweist. (ESCA = Elektronenspektroskopie für chemische Analyse) Durch die aufgebrachte Innenbeschichtung wird die Permeation von Kraftstoffbestandteilen gegenüber dem unbeschichteten Kraftstoffbehälter um 98% verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Innenbeschichten von Kunststoffbehältern mit für organische Lösungsmittel undurchlässigen Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenseite des Behälters mit einem Niederdruckplasma beaufschlagt wird und die das Plasma bildende Gasatmosphäre

a) eine unter diesen Bedingungen polymerisierbare gas- oder dampfförmige organische Komponente und

b) eine polarisierende Gruppen an die polymerisierende Schicht abgebende gas- oder dampfförmige Verbindung enthält, wobei a) und b) auch aus einer einheitlichen Verbindung bestehen können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) Doppel- und/oder Dreifachbindungen und/oder 3 – 5 Atome enthaltene Ringsysteme enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Olefin-, Acetylen-, Nitril-, Epoxid-, Allen- oder C_3 – C_5 Cycloalkan-Gruppen enthalten sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung b) NO_2 , Halogen-, Amino-, Hydroxy-, Alkoxy-, Keto-, Nitril- oder Estergruppen abgeben kann.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß CO_2 , SO_2 , N_2O , O_2 , HCl , Cl_2 , HF , CHF_3 , Br_2 , HBr , NH_3 , NO oder NO_2 zugefügt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma bei einem Druck von 1 bis 300 Pa vorzugsweise 5 – 100 Pa durch Hochfrequenz erzeugt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochfrequenz 13,56, 27,12, 40,68 MHz oder 2,45 GHz aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 – 7, dadurch gekennzeichnet, daß Schichten einer Dicke von 10 nm – 2500 nm aufgebracht werden.

9. Vorrichtung zur Durchführung von Verfahren gemäß Anspruch 1 – 8, bestehend aus einer Vakuumkammer (2), in welche ein Kunststoffbehälter (1) eingebracht werden kann, einer Hohlsonde (3) aus einem stromleitenden Material, welche isoliert in den Kunststoffbehälter eingebracht und befestigt werden kann und einerseits mit Zuführungsleitungen (5) für die Komponenten a) und b) sowie ggf. einen Inertgas verbunden ist und andererseits mit einem Hochfrequenzgenerator (8) verbunden ist, sowie Vorrichtungen zum Erzeugen (6) und Messen (7) des Vakuums.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoffbehälter (1) auch als

Vakuumkammer (2) dient.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

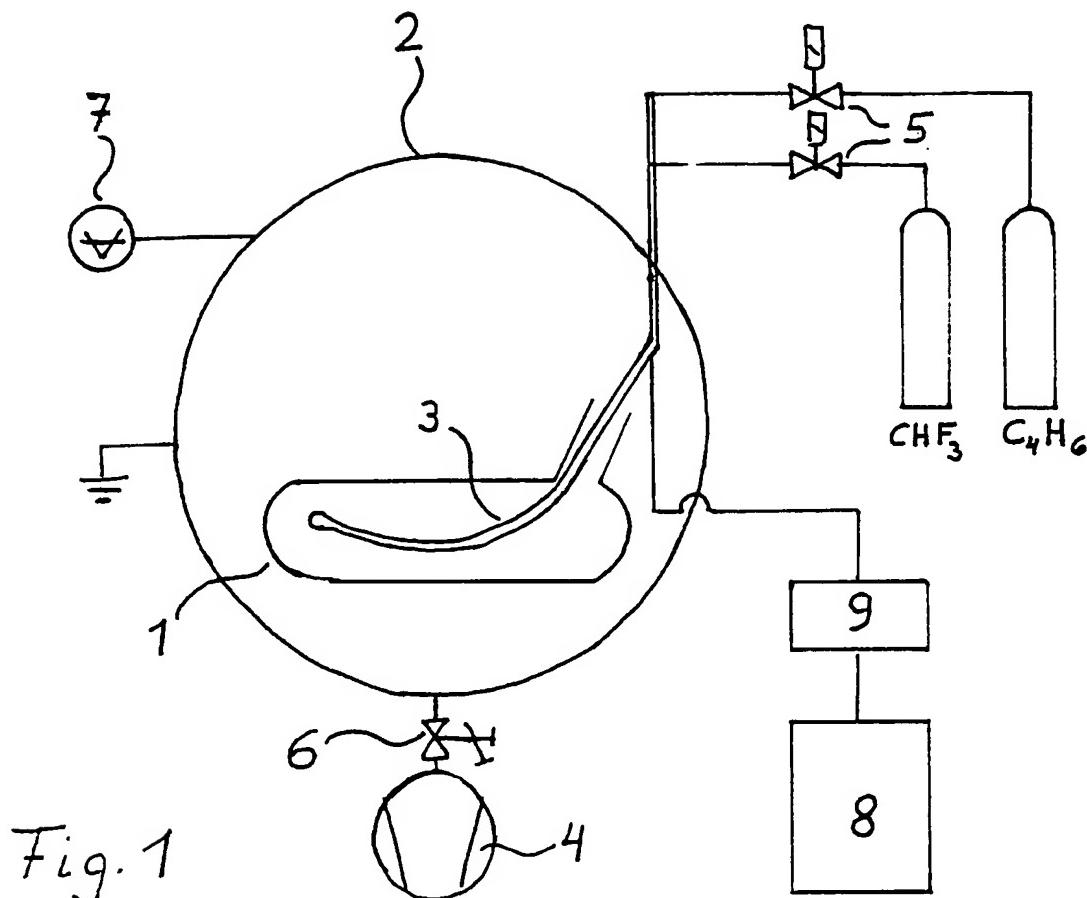


Fig. 2

